



JTE

PATENT
Case H 5341

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of
Hoffman et al.

ConfirmationNo. 3798

Serial No. 10/817,558

Examiner: Saira Bano Haider

Filed: 04/02/2004

Art Unit: 1711

TITLE: REACTIVE HOT MELT ADHESIVE

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached is a certified copy of Priority Document DE 101 49 142.5 for Patent Application 10/817,558 filed 04/2/2004.

Respectfully submitted,

Stephen D. Harper
(Reg. No. 33,243)
Attorney for Applicants
610-278-4927

Henkel Corporation
2200 Renaissance Boulevard, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 49 142.5

Anmeldetag: 05. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Modifizierter reaktiver Schmelzklebstoff und dessen
Verwendung

IPC: C 09 J, B 32 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Henkel KGaA
Dr. Scheffler/HC
30.09.2001

Patentanmeldung

H 5341

"Modifizierter reaktiver Schmelzklebstoff und dessen Verwendung"

Die Erfindung betrifft modifizierte, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethanschmelzklebstoffe sowie deren Verwendung zum Aufkaschieren von Folien auf Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffe, Metalle, Stein oder ähnliche Werkstoffe.

Auf die Oberfläche von Gegenständen, wie z.B. Fensterprofilen, Türen, Gestellen, Gehäusen aus Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen, Metallen oder ähnlichen Werkstoffen wird häufig eine eingefärbte oder gemusterte Oberflächenfolie aufgebracht, um auf diese Weise zum einen die Oberfläche der Gegenstände gegen schädliche Einflüsse, wie z.B. Korrosion, Verfärbung durch Licht oder mechanische Einwirkung zu schützen. Ein anderer Grund für das Aufbringen der Oberflächenfolie kann es sein, die Oberfläche des Gegenstandes ansprechender zu gestalten.

Beispielsweise kann bei Verwendung einer entsprechenden gemusterten Folie der Eindruck wertvollen Holzes erzeugt werden, auch wenn tatsächlich ein Werkstoff verwendet wird, der auf Grund seiner optischen Beschaffenheit, Struktur, Oberfläche oder Farbe nicht für diese Anwendung geeignet wäre. So soll eine derartig aufgebrachte Oberflächenfolie die Oberfläche des Gegenstandes vor Umwelteinflüssen wie z.B. Einwirkungen von Wasser, Feuchtigkeit, Temperaturwechseln oder Licht, insbesondere Sonnenlicht oder auch in der Luft enthaltenden Umweltschadstoffen schützen.

Im Fenster- und Türenbau haben Kunststoff-Profile, insbesondere Profile aus thermoplastischen Werkstoffen wie Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP),

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) wegen ihrer leichten Herstellbarkeit nach dem Extrusions-Verfahren, ihren niedrigen Kosten und ihren guten Gebrauchseigenschaften eine weite Verbreitung gefunden, sei es als Voll-, Hohl- oder Kernprofile. Im Falle von PVC kann dabei das zu verwendende PVC sowohl Weich- als auch Halbfest- oder insbesondere Hart-PVC sein. Als Oberflächenfolien werden entweder PVC-Folien, CPL- (Continuous Pressure Laminates) und HPL- (High Pressure Laminates) Folien, (bedrucktes) Papier, Furnier oder andere Flächengebilde verwendet, die in der Regel eine Dicke von 0,1 bis 1,0 mm haben. Für effiziente Fertigungsprozesse werden eine hohe Anfangshafffestigkeit nach sehr kurzer Zeit bei einer noch größeren Endfestigkeit der Verklebung gefordert. Diese Erfordernisse werden durch reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe in ausgezeichneter Weise erfüllt, hierzu ist jedoch bei vielen Kunststoffoberflächen die Vorbehandlung mit einer haftvermittelnden Schicht notwendig. Dabei soll die Aufbringung der haftvermittelnden Schicht hohe Fertigungsraten erlauben und trotzdem umweltverträglich sein.

Die haftvermittelnde Schicht kann dabei mit Hilfe einer Plasma- oder Corona-Vorbehandlung vorgenommen werden, es können jedoch auch haftvermittelnde Voranstriche in Form von Primern, z.B. wässrigen Primern, wie sie in der DE-A-19826329 offenbart sind, vorgenommen werden.

Eine haftfördernde Oberflächenvorbehandlung der Kunststoffoberflächen bzw. Kunststofffolien kann auch mit Hilfe des in der WO 99/46352 beschriebenen Reinigungsmittels erfolgen. Dabei können die gereinigten Kunststoffoberflächen vor dem Verkleben noch einer weiteren mechanischen, physikalischen, chemischen oder elektrochemischen Vorbehandlung unterworfen werden. Dies kann insbesondere ein Auftrag eines Haftvermittlers oder Primers, z.B. der vorgenannten Art, sein oder es kann eine Vorbehandlung durch Beflammung oder durch eine Corona - Behandlung vorgenommen werden.

Für viele Verklebungen von Oberflächenfolien mit den vorgenannten Kunststoffsubstraten, Holz-Werkstoffen, oder Aluminiumwerkstoffen werden voll befriedigende Ergebnisse erzielt.

Für den Bereich der Außenanwendungen werden zunehmend besonders witterungsbeständige und lichtbeständige neuere Folien vorgeschlagen. Insbesondere sind dies Folien auf Basis von (Meth)acrylaten, insbesondere Mischungen von verschiedenen Polymethacrylathomo- und Copolymeren. Ein Vorteil der Verwendung von Poly-(meth)acrylat-Folien besteht darin, daß sich leicht Folien verschiedener Härten (von sprödhart bis zu hoher Flexibilität) durch geeignete Wahl der Co-Monomeren herstellen lassen. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß zur Pigmentierung derartiger Folien normale, hoch lichtechte organische Pigmente oder auch eisen-, chrom- oder nickelhaltige Pigmente verwendet werden können.

Die gute Wetter- und UV-Beständigkeit derartiger Poly(meth)acrylat-Folien ist bekannt. In neuerer Zeit wurden zur weiteren Verbesserung der Licht- und Witterungsstabilität als Mehrschichtfolien ausgebildete Oberflächenfolien vorgeschlagen. So schlägt die EP-A-343491 Mehrschichtfolien aus einer (Meth)acrylatgrundfolie mit einer glasklaren Polyacrylatdeckfolie und einer weiteren glasklaren Schutzfolie aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylfluorid (PVF) vor.

Derartige 1- oder mehrschichtige Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylaten oder Methacrylaten weisen zwar ausgezeichnete Licht- und Witterungsbeständigkeit auf, eine dauerhafte wetterbeständige Verklebung dieser Folien mit den vorgenannten Werkstoffen aus thermoplastischen Polymeren, Holz, Aluminium und dergleichen war jedoch mit bisher bekannten Schmelzklebstoffen nicht möglich.

Angesichts des vorgenannten Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethanschmelzklebstoffe bereitzustellen, die insbesondere zur Verklebung von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren oder -Copolymeren aufgebaut sind. Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung eines einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Polyurethanschmelzklebstoffes der mindestens ein Reaktionsprodukt mit reaktiven Isocyanatgruppen enthält, das durch Umsetzung mindestens eines Di- oder Polyisocyanates mit einem oder mehreren Polyetherpolyolen, teilkristallinen oder kristallinen Polyesterpolyolen und / oder niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren und ggf. klebrigmachenden Harzen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Polyurethan-Schmelzklebstoffe zum Verkleben von ein- oder mehrschichtigen (Meth)acrylat-Oberflächenfolien mit Substraten aus thermoplastischen Kunststoffen, Holz oder Aluminium. Dabei werden als thermoplastische Kunststoffe insbesondere PVC, Propylen, ABS entweder als fabrikfrische Kunststoffe oder als Recyclat oder ggf. Abmischungen aus fabrikfrischen Kunststoffen und Recyclaten eingesetzt. Insbesondere dient der erfindungsgemäße Polyurethanschmelzklebstoff zur Verklebung von mehrschichtigen Folien aus einer Grundfolie auf Basis von pigmentierten (Meth)acrylat-Polymeren oder (Meth)acrylatcopolymeren und einer Oberflächenfolie aus Methacrylatcopolymeren, Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylfluorid oder deren Kombination.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Kaschieren von 1- oder mehrschichtigen Folien der vorgenannten Art auf Formkörper aus thermoplastischen Kunststoff, Holz oder Aluminium gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:

- a) die Oberflächenbehandlung der zu verklebenden Seite der 1- oder Mehrschichtfolie erfolgt meistens durch Beflammung, Coronabehandlung, Primerauftrag oder Vorbehandlung mit einem Reiniger oder durch eine Kombination der vorgenannten Behandlungsmethoden,
- b) anschließend erfolgt der Auftrag des Schmelzklebstoffes auf die Oberflächenfolie,

- c) ggf. wird die Formkörperoberfläche durch Primerauftrag, mit einem Reiniger oder durch Beflammung oder Coronabehandlung vorbehandelt ggf. gefolgt vom Ablüften der flüchtigen Bestandteile, ggf. unter Zufuhr von Wärme. Die Oberflächenvorbehandlung der Formkörperoberfläche kann auch aus einer Kombination einer oder mehrere der vorgenannten Methoden bestehen.
- d) anschließend erfolgt das Fügen der Folie auf den Formkörper, wobei ggf. die Folie durch geeignete Mittel angepreßt wird.

In besonders günstigen Fällen kann entweder die Oberflächenvorbehandlung der Oberflächenfolie oder auch die Vorbehandlung des Formkörpers entfallen.

Um eine gute Benetzung des Schmelzklebstoffes mit den Substratoberflächen zu erzielen, können Folie und / oder Formkörper vor dem Klebstoffauftrag bzw. vor dem Fügen erwärmt werden.

Für die Herstellung des Polyurethanschmelzklebstoffes eignen sich prinzipiell alle bekannten monomeren Diisocyanate. Monomere Di- oder Polyisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische

Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat ($C_{12}DI$). Ein besonders bevorzugt verwendetes Isocyanat ist MDI.

Als Polyetherpolyole finden dabei die an sich bekannte Polypropylenglycole oder Polybutylenglycole Verwendung. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglycole (Polybutylenglycole, Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglycole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Vorzugsweise werden mindestens zwei Polyetherpolyole verwendet, wobei ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht oberhalb von 1000 aufweist und ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht unter 1000 aufweist, der Vorzugsbereich des Molekulargewichtes für das letztere ist 400 bis 800. Anstelle der Polyetherpolyole, insbesondere der niedermolekularen Polyole, können auch Alkyldiole wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol verwendet werden.

Als Polyesterpolyole sind die kristallinen oder teilkristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylen-glycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decan-

diol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enhaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.

Die Molekulargewichtsangaben der vorgenannten Polyetherpolyole bzw. Polyesterpolyole sind zahlenmittlere Molekulargewichte, die in der Regel durch Berechnung aus der Hydroxylzahl ermittelt werden.

"Niedermolekulare Polymere aus olefinisch ungesättigten Monomeren" im Sinne dieser Erfindung sind Polymere hergestellt aus einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, C_1 - bis C_{10} - Alkylestern der Acrylsäure, der Methacrylsäure, Ester der (Meth)acrylsäure von Glycolethern wie Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol und/oder Butoxyethanol, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester von hochverzweigten Monocarbonsäuren wie z.B. der Versatricsäure (Produkt der Shell Chemie), Vinylether, Fumarsäureester, Maleinsäureester, Styrol, Alkylstyrole, Butadien oder Acrylnitril sowie deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben diese niedermolekularen Polymeren aktive Wasserstoffgruppen in Form von Hydroxylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen, so daß diese niedermolekularen Polymeren in die Polymermatrix des Schmelzklebstoffes chemisch mit eingebunden werden können. Üblicherweise werden die niedermolekularen Polymere durch radikalische Polymerisation bzw. Copolymerisation der vorgenannten Monomeren hergestellt. Zum Einbau der aktiven Wasserstoffgruppen können Hydroxyethyl(meth)acrylat,

Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat oder Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Glycoligomeren oder Polymeren wie z.B. Di-, Tri-, Tetra- und/oder Polyethylenglycol mit den oben genannten Monomeren copolymerisiert werden. Anstelle der vorgenannten hydroxyfunktionellen (Meth)acrylate können auch die korrespondierenden aminofunktionellen Comonomeren mitverwendet werden. Der Molekulargewichtsbereich der niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren liegt zwischen 10 000 und 150 000 Dalton, vorzugsweise 20 000 und 80 000 Dalton. Dabei wird das mittlere Molekulargewicht, wie bei radikalischen Copolymerisaten üblich, durch eine Standard - Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, letztere wird gelegentlich auch "Size Exclusion Chromatography" (SEC) genannt. Hierzu wird das mittlere Molekulargewicht gegen einen externen Polystyrolstandard mit zertifiziertem Molekulargewicht kalibriert.

Bei Verwendung der OH-funktionellen Polymeren sollen diese eine OH-Zahl (DIN 53783) von 0,5 bis 20, vorzugsweise zwischen 1 und 15 aufweisen. Besonders geeignete niedermolekulare Polymere mit aktiven Wasserstoffgruppen werden in der WO 99/28363 auf Seite 13 bis 14 offenbart. Die Lehre dieser Offenbarung ist ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Als klebrigmachende Harze können z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze, phenolmodifizierte Styrolpolymere, phenolmodifizierte α -Methylstyrolpolymere oder Kohlenwasserstoffharze Verwendung finden.

In bevorzugter Ausführungsform können diese klebrigmachenden Harze aktive Wasserstoffatome enthalten, so daß diese bei der Umsetzung mit den Di- oder Polysocyanaten mit in die Bindemittelmatrix des Schmelzklebstoffes eingebaut werden. Konkrete Beispiele hierfür sind hydroxyfunktionelle Ester der Abietinsäure oder auch hydroxylierte Terpenphenolharze.

Als erfindungsgemäße Polyurethanschmelzklebstoffe können in besonders bevorzugter Ausführungsform Polyurethan - Zusammensetzungen mit keinem bzw. sehr niedrigem Gehalt an monomeren, niedermolekularen Diisocyanaten

eingesetzt werden. Derartige Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen sind z.B. Gegenstand der WO01/40342. Die Lehre dieser Anmeldung in Bezug auf die Zusammensetzungen mit niedrigem Restmonomergehalt ist ausdrücklich Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und / oder Katalysatoren enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymers während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Ggf. enthaltende Katalysatoren können in an sich bekannter Weise die Bildung des Polyurethan - Prepolymers bei seiner Herstellung und / oder die Feuchtig-

keitsvernetzung nach der Applikation des Klebstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich dabei insbesondere die in der vorgenannten WO01/40342 auf Seite 11 bis 13 genannten zinnorganischen und / oder aminischen Katalysatoren in den dort angegebenen Mengen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanschmelzklebstoffe

- 5 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 8 bis 12 Gew. % eines Diisocyanates, vorzugsweise Diphenylmethan-diisocyanat,
- 20 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 25 bis 40 Gew. % eines difunktionellen Polypropylenglycols mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000,
- 2 bis 8 Gew. % eines Polypropylenglycols oder Alkylendiols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 600,
- 15 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 20 bis 25 Gew. % eines kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyols,
- 10 bis 35 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 30 Gew. % eines niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise mit Hydroxylgruppen,
- 2 bis 8 Gew. % eines vorzugsweise hydroxylierten klebrigmachenden Harzes,
- 0,01 bis 0,1 Gew. % eines sauren Stabilisators der vorgenannten Art.

Dabei beträgt die Summe der vorgenannten Bestandteile 100 Gew. %.

Prinzipiell können die vorgenannten reaktiven Produkte separat durch Umsetzung mit dem Diisocyanat hergestellt werden, anschließend können die so hergestellten separat isocyanatfunktionellen Reaktanden in der gewünschten Menge abgemischt werden. Weitere Möglichkeiten der Herstellung sind in der WO 99/28363 auf Seite 16 und Seite 17 offenbart, die ausdrücklich Bestandteil des Offenbarungsgehaltes dieser Anmeldung sind. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Polyurethanschmelzklebstoffe in einer Einstufen-Reaktion hergestellt oder es wird bei Verwendung von funktionellen niedermolekularen Polymeren die Gesamtmenge des

niedermolekularen Polymers in einer kleinen Menge eines oder mehrerer der Polyole gemischt, gefolgt von der Zugabe der gesamten Menge des Polyisocyanates. Nach Abschluß dieser Reaktion wird die restliche Menge der Polyole oder Polyolmischungen hinzugefügt.

Nachfolgend soll die Erfindung an Hand einiger Prinzipversuche dargestellt werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Sie zeigen nur in modellhafter Weise die Wirkungsweise der erfindungsgemäß zu verwendenden Schmelzklebstoffe und ihre Vorteile bei der Verklebung von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren mit Kunststoffprofilen, wie sie üblicherweise im Fensterbau eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle Mengenangaben, Gewichtsprozentage bzw. Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

Beispiele**Beispiel 1**

In einem heizbaren Rührkessel wurde aus den folgenden Bestandteilen eine reaktive Schmelzklebstoff-Zusammensetzung mit freien Isocyanatgruppen hergestellt:

Polypropylenglycol, MW 2000, OH-Zahl 56	32,18 %
Polypropylenglycol, MW 400, OH-Zahl 260	4,87 %
Teilkristalliner Polyester auf Basis Hexandioladipat, OH-Zahl 30,5	21,46 %
Acryl-Copolymer, MW 34000, OH-Zahl 2,1	24,38 %
hydroxyliertes Tackifierharz, OH-Zahl 75	4,87 %
4-Toluolsulfonylisocyanat	0,03 %
4,4' Diphenylmethandiisocyanat	12,21 %

Nach Ende der Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen wurde die Schmelzklebstoff-Zusammensetzung in herkömmlicher Weise in feuchtigkeitsdicht schließende Behälter abgefüllt und wies die folgenden Kennzahlen auf:

NC0-Gehalt: 1,15 %; Viskosität der Schmelze bei 130°C, 17 Pa·s, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Thermosel-Ausrüstung.

Für die Kaschierung von PVC-Fensterprofilen wurde der reaktive Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 zur Verklebung einer mehrschichtigen Fensterdekorfolie auf der Basis einer pigmentierten Acrylfolie mit transparenter, farbloser Acryl- / Polyvinylidenfluorid-Coextrusionsfolie als Oberflächenschicht mit einem Standard PVC-Fensterprofil verklebt. Als Verklebungsseite der Dekorfolie wurde die Acrylatseite verwendet. Die Verklebung erfolgte auf einer Standard Profillummantelungsmaschine, vom Typ Friz, DTC-2, wobei das PVC-Profil mit einem lösungsmittelhaltigen Primer 6-B-23 der Fa. Henkel Dorus vorbehandelt wurde. Der Rakelspalt der Ummantelungsmaschine betrug 50 µm, die Schmelzklebstofftemperatur betrug 130 °C, die Temperatur des PVC-Profiles

betrug 55 °C. Die Verklebung wurde auf ihre Schälfestigkeit nach 10 Min, 1. Std., 1 Tag, 7 Tagen sowie nach Alterung (7 Tage, 70 °C bei Wasserbelastung) geprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Schälfestigkeit (N/ 20 mm) nach :

Beispiel	Folie	Klebstoff	10 min	1 h	1 d	7 d	nach Alterung 7d/70°C ,H ₂ O
2	FAST	Beisp. 1	7	20	48,FR	50,FR	81,FR
3	FAST	Beisp. 1	4	20	75,FR	76,FR	-
4	FAST	QR5305	5	9	42,AB-F	51,AB-F	40, AB-F
5	FAST	QR3530-24	2	8	22	46, AB-F	40,AB-F
6	MBAS 2	Beisp. 1	6	16	72,FR	86,FR	67,FR
7	MBAS 2	QR5305	3	4	42	84,FR	43

QR5305 = Purmelt QR5305, Fa. Henkel KGaA

QR3530-24 = Purmelt QR3530-24, Fa. Henkel KGaA

FAST = Mehrschichtfolie a. B. pigmentierter Acrylfolie, Fa. Renolit

MBAS 2 = Standard PVC-Folie

FR = Folie reißt ohne schälen

AB-F = Adhäsionsbruch zur Folie

keine Angabe = schält unter Kohäsionsbruch

Wie aus den vorstehenden Werten ersichtlich, ist der Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 handelsüblichen Polyurethan-Schmelzklebstoffen (QR 5305) bzw. handelsüblichen Acrylat-haltigen Schmelzklebstoffen (QR 3530 - 24) in Bezug auf die Anfangsschälfestigkeit als auch auf die Endschälfestigkeit auch nach Alterung überlegen, wenn zur Verklebung die hoch lichtbeständigen Mehrschichtfolien auf Basis von Acrylgrundfolien verwendet werden. Gleichzeitig eignet sich der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 auch zur Verklebung herkömmlicher PVC-Folien (siehe Beispiel 6).

Patentansprüche

1. Einkomponentiger, feuchtigkeitshärtender Polyurethanschmelzklebstoff enthaltend mindestens ein Reaktionsprodukt mit reaktiven NCO-Gruppen erhältlich durch Umsetzung
 - a) mindestens eines Di- oder Polyisocyanats mit
 - b) Polyetherpolyol(en) und/oder Alkylendiolen,
 - c) kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyol(en) und /oder
 - d) niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren sowie
 - e) ggf. klebrigmachenden Harzen.
2. Polyurethanschmelzklebstoffe nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyetherpolyol mindestens ein Diol mit einem mittleren Molekulargewicht oberhalb von 1000 und mindestens ein Diol mit einem mittleren Molekulargewicht unterhalb von 1000 verwendet wird.
3. Polyurethanschmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das oder die niedermolekulare(n) Polymere(n) aktive Wasserstoffgruppen hat / haben.
4. Polyurethanschmelzklebstoffe nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die klebrigmachenden Harze aktive Wasserstoffgruppen haben.
5. Verwendung von Polyurethanschmelzklebstoffen nach Anspruch 1 bis 4 zum Verkleben von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf Basis von Poly(meth)acrylaten mit Substraten aus thermoplastischen Kunststoffen, Holz oder Aluminium, insbesondere aus PVC, Polypropylen, ABS.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrschichtigen Folien aus einer Grundfolie auf Basis von pigmentierten (Meth)acrylat-Polymeren oder -Copolymeren und einer Oberflächenfolie aus farblosen Methacrylatcopolymeren, Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylfluorid aufgebaut sind.
7. Verfahren zum Kaschieren von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf Basis von Poly(meth)acrylaten auf Formkörper aus Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Holz oder Aluminium gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:
 - a) Oberflächenbehandlung der zu verklebenden Seite der Oberflächenfolie durch Coronabehandlung, Primerauftrag oder Vorbehandlung mit Reiniger und ggf. Vorerwärmung der Folie,
 - b) Auftrag des Schmelzklebstoffes nach Anspruch 1 bis 4 auf die Oberflächenfolie,
 - c) Vorbehandlung der Formkörperoberflächen durch Primerauftrag oder Behandlung mit einem Reiniger, ggf. gefolgt von Ablüften der flüchtigen Bestandteile ggf. unter Zufuhr von Wärme, ggf. gefolgt von einer Coronabehandlung oder Beflammung,
 - d) Fügen der Folie auf den Formkörper, ggf. unter Anpressen.
8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß Schritt a) entfällt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet daß Schritt c) entfällt.
10. Verwendung von kaschierten Formkörpern herstellbar nach Anspruch 7 bis 9 für Türen, Fassadenelemente, Tür- und Fensterrahmen.

Zusammenfassung

"Modifizierter reaktiver Schmelzklebstoff und dessen Verwendung

Einkomponentige feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Di- oder Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen, kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyolen und niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren sowie ggf. hydroxylierten klebrigmachenden Harzen eignen sich zur hochfesten und alterungsbeständigen Verklebung von Kunststoffprofilen mit 1- oder mehrschichtigen Acrylatfolien.